

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА С ПРИМЕНЕНИЕМ АНАЛИЗАТОРА МАЭС

Э.В.Сорокатый, Т.П.Землянко, Т.Г.Ильюша, К.В.Подорожняк
ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»
660027, Красноярск, Транспортный проезд, 1
analit@knfmp.ru

В статье обобщен опыт внедрения анализаторов МАЭС в практику ЦЗЛ ОАО «Красцветмет». Рассмотрены преимущества применения анализатора МАЭС по сравнению со спектрографическим оборудованием при аналитическом контроле производства ОАО «Красцветмет». Приведены условия выполнения измерений примесей в важнейших видах промежуточных продуктов, длины волн спектральных линий и интервалы значений массовой доли определяемых элементов.

Сорокатый Эдуард Владимирович – заместитель начальника ЦЗЛ ОАО «Красцветмет»
Область научных интересов – количественный химический анализ золота, серебра, платины, металлов платиновой группы, материалов с содержанием драгоценных металлов.

Землянко Татьяна Павловна – начальник отделения анализа готовой продукции ЦЗЛ ОАО «Красцветмет»

Область научных интересов – количественный химический анализ золота, серебра, платины, металлов платиновой группы, материалов с содержанием драгоценных металлов.

Ильюша Татьяна Григорьевна – начальник ЦЗЛ ОАО «Красцветмет»

Область научных интересов – количественный химический анализ золота, серебра, платины, металлов платиновой группы, материалов с содержанием драгоценных металлов.

Подорожняк Клара Владимировна – инженер отделения анализа готовой продукции ЦЗЛ ОАО «Красцветмет»

Область научных интересов – количественный химический анализ золота, серебра, платины, металлов платиновой группы, материалов с содержанием драгоценных металлов.

ОАО «Красцветмет» – современное предприятие с полным циклом технологических процессов, позволяющих получать металлы платиновой группы, золото и серебро из различных видов первичного и вторичного сырья и изготавливать соли платиновых металлов промышленного и медицинского назначения, технические и ювелирные изделия из благородных металлов и сплавов на их основе.

Одной из составляющих ОАО «Красцветмет» является аффинажное производство, выпускающее аффинированные металлы платиновой группы (платину, палладий, родий, иридий, рутений и осмий), золото и серебро в виде слитков и порошка, соответствующих как требованиям государственных стандартов, так и международным требованиям.

Для переработки поступающего на ОАО «Красцветмет» сырья применяют гидрометаллургическую технологию, основными этапами которой являются процессы гидрохлорирования сырья, разделения компонентов, осаждения соединений и восстановления благородных металлов.

Аналитический контроль производства готовой продукции аффинированных металлов, заключающийся в анализе промежуточных продуктов на всех переделах технологии, обеспечивает стабильные показатели как извлечения металлов и чистоты готовой продукции, так и кратчайшие сроки переработки сырья.

В связи с тем, что промежуточные продукты представляют собой губку и порошки благород-

ных металлов и, как следствие, не соответствуют по своим физическим характеристикам (плотности, электропроводности и т.д.) плавленому металлу, то для их анализа традиционными способами необходима специальная подготовки пробы - предварительное сплавление материала, что увеличивает технологическое время анализа, снижает точность результата и существенно увеличивает стоимость анализа.

Проведение в Центральной заводской лаборатории ОАО "Красцветмет" модернизации спектрографического оборудования путем установки анализаторов МАЭС в комплекте с генераторами "Шаровая молния - 40" позволило решить вышеуказанные проблемы.

Анализ платиновой и палладиевой губки с применением анализатора МАЭС

Спектрометрический метод анализа основан на испарении и возбуждении атомов проб палладия или платины из кратера графитового электрода в дуге переменного или постоянного тока в зависимости от содержания примесей, фотоэлектрической регистрации спектра и измерении интенсивности спектральных линий элементов.

Были проведены работы по выбору режима возбуждения спектров. Так как при контроле технологии необходимо определять сравнительно большие массовые доли примесей (10^{-3} - $10^{-2}\%$), в качестве источника возбуждения была выбрана дуга переменного тока. Пробы в виде порошка помещали в кратер графитового электрода диаметром 4 мм и глубиной 2 мм. Верхним электродом служил графитовый стержень, заточенный на конус. Спектры градуировочных образцов (ГО) и анализируемых проб получали на спектрографе ДФС-458 с установленным анализатором МАЭС при следующих условиях: ширина щели 0,015 мм, освещение щели трехлинзовым конденсором, ток переменный. Применяли обжиг при силе тока 4 А в течение 3 с, возбуждение спектра проводили при силе тока 8 А, время экспозиции 15 с. Большее время экспозиции применять не целесообразно, так как идет усреднение сигнала по «накоплениям».

Связь интенсивности линии с содержанием каждого элемента в пробе устанавливали по градуировочному графику, построенному с помощью ГО по алгоритму, заложенному в программном обеспечении «Атом» анализатора МАЭС. При вычислении интенсивности линий примесей в окне «настройки анализа» использовали установки «интеграл» и «вычитание фона».

Для того, чтобы учесть влияние состояния про-

бы, были изготовлены: комплект ГО в виде порошка основы с добавлением мелкодисперсных порошков примесей (ВЧ1-ВЧ9) и комплект образцов, приготовленных путем сплавления примесей с основой (КВ1-КВ6) с дальнейшим переводом слитков в стружку. Несмотря на то, что проба в электроде расплавляется на первой секунде горения дуги, и в дальнейшем поступление примесей в разряд происходит из капли расплава, графики, построенные по плавленным образцам, не совпадают с графиками, построенными с применением порошковых образцов. Для того, чтобы исключить это несоответствие, аналитический сигнал формировали в виде отношения интенсивности линий определяемого элемента к интенсивности линии сравнения. При выборе линий сравнения учитывали, что они должны быть не очень интенсивными (чтобы не было переполнения ячеек анализатора МАЭС), но и не очень слабыми, т. е. давать сигнал в пределах от 10 до 100 единиц условной шкалы. В нашем случае интенсивность линии сравнения в плавленных образцах составляла от 80 до 100, а в порошковых - от 50 до 70 единиц.

В качестве примера на рисунке приведены градуировочные графики для определения сурьмы в платине при разных способах формирования аналитического сигнала. Видно, что при работе без линии сравнения для каждого комплекта образцов получают различные графики (а), в то время как с учетом линии сравнения оба комплекта описываются единой градуировочной зависимостью (б).

Длины волн аналитических линий, линий внутреннего стандарта и диапазон определяемых содержаний примесей в платине и палладии приведены в табл. 1 и табл. 2.

Анализ золота технического с применением анализатора МАЭС

Метод анализа основан на испарении и возбуждении атомов пробы золота из королька в дуговом разряде, фотоэлектрической регистрации спектра и измерении интенсивности спектральных линий элементов.

При анализе золота аффинированного в порошке от каждой пробы заполняли запрессовкой два графитовых тигля ($17 \times 17 \times 28 \text{ мм}^3$) и сплавляли в корольки в печи сопротивления. Корольки расплющивали на наковальне в пластинку толщиной от 2 до 3 мм, которая служит впоследствии электродом. В качестве контрэлектрода использовали графитовые стержни длиной от 30 до 50 мм, заточенные на усеченный конус.

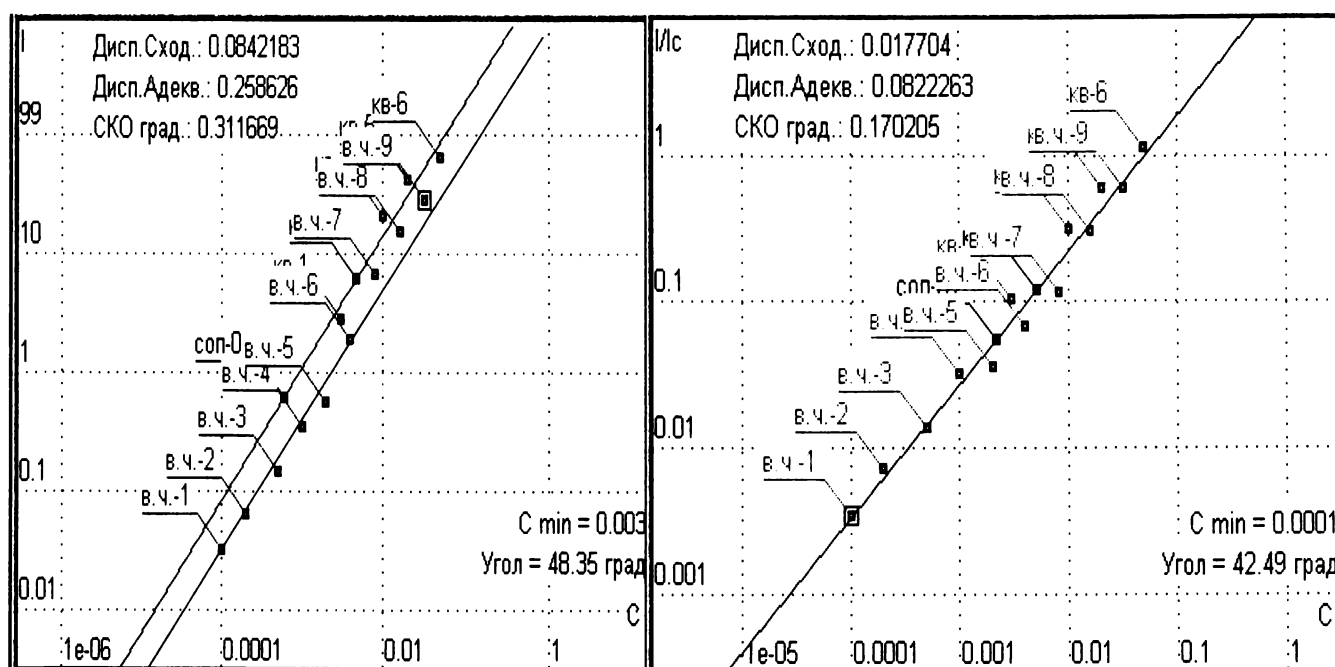


Рис. Градуировочные графики для определения сурьмы в платине при разных способах формирования аналитического сигнала - с линией сравнения (б) и без нее (а)

Таблица 1

Длина волны аналитических линий и диапазон определяемых содержаний при анализе платиновой губки

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Линия внутреннего стандарта, нм	Интервал значений массовой доли, %
Палладий	302.7; 342.1	Pt 264,5	от 0,003 до 0,050
Родий	339.6	Pt 264,5	от 0,002 до 0,030
Иридий	269.4; 322.0	Нет	от 0,003 до 0,050
Рутений	287.4; 343.6	Нет	от 0,003 до 0,050
Золото	267.5; 312.2	Pt 264,5	от 0,001 до 0,020
Железо	259.9; 302.1	Pt 264,5	от 0,001 до 0,050
Сурьма	287.7; 259.8	Pt 264,5	от 0,002 до 0,020
Медь	324.7	Нет	от 0,001 до 0,020
Никель	339.2	Pt 264,5	от 0,001 до 0,006

Таблица 2

Длина волны аналитических линий и диапазон определяемых содержаний при анализе палладиевой губки

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Линия внутреннего стандарта, нм	Интервал значений массовой доли, %
Платина	265,9; 299,79	Pd 285.4	от 0,003 до 0,050
Родий	343,4	Pd 285.4	от 0,002 до 0,030
Иридий	266,4;	Pd 237.2	от 0,003 до 0,05
	322.0	Pd 285.4	
Рутений	298,89	Pd 285.4	от 0,003 до 0,050
Золото	267.5	Pd 285.4	от 0,001 до 0,020
Железо	259,9;	Pd 237.2	от 0,001 до 0,05
	302.06	Pd 285.4	
Сурьма	287,7	Pd 285.4	от 0,002 до 0,020
Медь	282,4; 327,4	Pd 285.4	от 0,001 до 0,020
Никель	301,2; 310,1	Pd 285.4	от 0,001 до 0,006

Спектры градуировочных образцов и анализируемых проб получали на спектрографе ИСП-30 с анализатором МАЭС и генератором УГЭ-4 при следующих условиях: ширина щели 0,015 мм, освещение щели трехлинзовым конденсором, ток переменный. Обжиг проводят в течение 1 с при

силе тока 4 А, возбуждение спектра - при силе тока 6 А в течение 15 с.

Длины волн аналитических линий, линий внутреннего стандарта и диапазон определяемых содержаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Длина волны аналитических линий и диапазон определяемых содержаний при анализе золотой губки

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Линия внутреннего стандарта, нм	Интервал значений массовой доли, %
Платина	265,9; 299,79	Au 355,3	от 0,0003 до 0,020
Палладий	340,4	Au 355,3	от 0,0003 до 0,020
Железо	259,9; 302,06	Au 355,3	от 0,0005 до 0,003
Серебро	338,2	Au 355,3	от 0,0005 до 0,020

Для того, чтобы убедиться, что экспозиция длительностью 15 с обеспечивает необходимое качество результатов анализа, с помощью соответствующих установок программы "АТОМ" были изучены кривые выгорания элементов-примесей. В результате сравнения поведения примесей в разряде по полученным гистограммам "интенсивность – время" для каждого элемента был выбран оптимальный временной интервал, необходимый для получения достоверных результатов анализа с заданной точностью и пределом

обнаружения. Кроме того, были проведены сравнительные анализы проб золота предлагаемым методом и по ГОСТ 27973-88 «Золото. Методы анализа». В соответствии с этим стандартом анализ выполняли путем сплавления проб золотой губки в стержни с последующей регистрацией спектров на фотопластинку при силе тока 6 А и времени экспозиции 60 с. Данные сравнительного анализа приведены в табл. 4, из которых видно, что чувствительность определений не ухудшилась, а время анализа существенно уменьшилось.

Таблица 4

Результаты сравнительных анализов проб золота

Номера проб	Содержание определяемых примесей, %							
	Ag		Fe		Pd		Pt	
	МАЭС	ГОСТ	МАЭС	ГОСТ	МАЭС	ГОСТ	МАЭС	ГОСТ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
y80	0.0018	0.0019	0.00033	0.0003	0.00018	0.0002	0.00022	<0.0002
y81	0.0016	0.0022	0.00042	0.0004	0.00018	0.0002	<0.0002	<0.0002
3157	0.0024	0.0028	0.00019	0.0002	0.00022	0.0002	<0.0002	<0.0002
3158	0.0024	0.0025	0.00034	0.0002	0.00021	0.0002	0.00015	<0.0002
5305	0.0027	0.0027	0.00019	0.0002	0.00014	0.0002	<0.0002	<0.0002
y83	0.0036	0.004	0.0004	0.0004	0.00024	0.0002	<0.0002	<0.0002
3048	0.00086	0.0009	0.00032	0.0002	0.00017	0.0002	<0.0002	<0.0002
y84	0.00074	0.001	0.00028	0.0002	0.0002	0.0002	<0.0002	<0.0002
y85	0.00083	0.0009	0.00025	0.0003	0.00018	0.0002	<0.0002	<0.0002
3162	0.0025	0.0031	0.00018	0.0002	0.0002	0.0002	0.00023	<0.0002
y89	0.00042	0.0005	0.00017	0.0002	0.00032	0.0002	<0.0002	<0.0002
y90	0.00053	0.0007	0.00013	0.0002	0.00023	0.0002	0.00018	<0.0002
y91	0.00047	0.0006	0.00016	0.0003	0.00022	0.0002	<0.0002	<0.0002
3049	0.0011	0.0013	0.00013	0.0002	0.00018	0.0002	<0.0002	<0.0002
3159	0.0016	0.0021	0.00018	0.0002	0.00022	0.0002	<0.0002	<0.0002
3160	0.0015	0.0018	0.00031	0.0005	0.00022	0.0002	<0.0002	<0.0002

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
96	0.0024	0.003	0.00022	0.0002	0.00025	0.0002	<0.0002	<0.0002
97	0.0025	0.0025	0.00038	0.0002	0.00023	0.0002	0.00019	<0.0002
y88	0.00061	0.0007	0.00024	0.0003	0.00019	0.0002	<0.0002	<0.0002
y86	0.00059	0.0006	0.00028	0.0003	0.00017	0.0002	<0.0002	<0.0002
y87	0.0006	0.0006	0.00023	0.0003	0.00021	0.0002	<0.0002	<0.0002
3161	0.00045	0.0004	0.00021	0.0003	0.00018	0.0002	<0.0002	<0.0002
98	0.0017	0.0019	0.00039	0.0005	0.00018	0.0002	<0.0002	<0.0002
99	0.0017	0.0018	0.00026	0.0003	0.00018	0.0002	<0.0002	<0.0002

Таким образом, можно сделать вывод о том, что внедрение в практику работы Центральной заводской лаборатории ОАО «Красцветмет» анализаторов МАЭС в комплекте с генераторами «Шаровая молния – 40» позволило увеличить число определяемых примесей, существенно уменьшить технологическое время анализа и таким образом снизить себестоимость аналитического контроля производства готовой продукции пла-

тины, палладия и золота.

В настоящее время Центральная заводская лаборатория ОАО «Красцветмет» ведет работы по внедрению анализаторов МАЭС в комплекте с генераторами «Шаровая молния – 40» в практику аналитического контроля производства готовой продукции металлов- «спутников» - родия, иридия и рутения.

* * * * *

THE ANALYTICAL CONTROL OF MANUFACTURE OF PLATINUM, PALLADIUM AND GOLD READY PRODUCTS WITH MAES ANALYZERS

E.V. Sorokaty, T.P. Zemlyanko, T.G. Ilyusha, K.V. Podorozhnyak

The experience the MAES-analysers introduction into the routine of the Central Laboratory of JSC Krastsvetmet is generalized in the given article. The advantages of the MAES-analyzers application versus spectrographic or spectro-analytic devices in the field of analytical control of ready products of JSC "Krastsvetmet" are examined. The conditions of measurements of impurity in major kinds of intermediate products, the wavelength of spectral lines and intervals of meanings of mass fractions of the elements determined are given.